

010363531

WPI Acc No: 1995-264844/ 199535

XRAM Acc No: C95-120661

Coating or catalyst compsns. - contain metal particles with a mean dia. of below 100 nm, a polymer such as polyvinylpyrrolidone and a particulate base material obtd. from a sol.

Patent Assignee: BASF AG (BADI )

Inventor: BAUER L; FISCH H; HAAS K

Number of Countries: 006 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 665265	A2	19950802	EP 95100892	A	19950124	199535 B
DE 4402873	A1	19950803	DE 4402873	A	19940201	199536
EP 665265	A3	19951206	EP 95100892	A	19950124	199619
JP 8245827	A	19960924	JP 9513972	A	19950131	199648

Priority Applications (No Type Date): DE 4402873 A 19940201

Cited Patents: No-SR.Pub; 1.Jnl.Ref; EP 488321; US 5254656

Patent Details:

Patent No	Kind	Land Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 665265	A2	G 7	C08K-003/08	Designated States (Regional): BE DE FR GB NL
DE 4402873	A1	6	C08K-003/08	
JP 8245827	A	6	C08K-003/08	
EP 665265	A3		C08K-003/08	

Abstract (Basic): EP 665265 A

Compsns. (I) are claimed, contg. (A) metal particles with a mean dia. of less than 100 nm (number average), (B) a polymer and (C) a particulate base material obtd. from a sol. of the material. Also claimed is a process for the prodn. of (I), by redn. of metal salts to metal particles in the presence of a solvent contg. a dissolved polymer and a sol. of the base material. Also claimed are coatings or catalysts contg. compsns. (I).

USE - Used for the prodn. of coatings and catalysts (claimed).

Pref. applications include low-resistance coatings (for electronics etc.), paints, catalysts for the hydrogenation, dimerisation or isomerisation of olefins, etc.

ADVANTAGE - Enables the prodn. of homogeneous compsns. contg. metal particles in the nanometre size range, with good processing properties and a very low tendency to agglomeration.

Dwg.0/2

Title Terms: COATING; CATALYST; COMPOSITION; CONTAIN; METAL; PARTICLE; MEAN ; DIAMETER; BELOW; POLYMER; PARTICLE; BASE; MATERIAL; OBTAIN; SOL

Derwent Class: A82; A97; E19; G02; J04

International Patent Class (Main): C08K-003/08

International Patent Class (Additional): B01J-031/06; B01J-031/28; C08K-003/22; C08K-003/36; C08K-009/00; C08L-039/06; C08L-101/00; C09C-001/62; C09D-005/38; C09D-007/12; C09D-139/06

File Segment: CPI



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: 0 665 265 A2

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 95100892.9

51 Int. Cl. 8: C08K 3/08, C08K 9/00

22 Anmeldetag: 24.01.95

30 Priorität: 01.02.94 DE 4402873

71 Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.08.95 Patentblatt 95/31

D-67056 Ludwigshafen (DE)

34 Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB NL

72 Erfinder: Fisch, Herbert, Dr.  
In der Eselsweide 8  
D-67157 Wachenheim (DE)  
Erfinder: Haas, Karl-Heinz, Dr.  
Rheingoldstrasse 134  
D-68199 Mannheim (DE)  
Erfinder: Bauer, Lothar  
Berliner Strasse 69  
D-67551 Worms (DE)

54 Zusammensetzungen, enthaltend Metallpartikel im Nanometergrößenbereich.

57 Zusammensetzungen, enthaltend Metallpartikel im Nanometergrößenbereich als wesentliche Komponenten

- A) Metallpartikel eines mittleren Durchmessers kleiner als 100 nm, berechnet als Zahlenmittelwert,
- B) Polymere und
- C) partikelförmiges Trägermaterial, erhältlich aus einem Sol des Trägermaterials.

EP 0 665 265 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die als wesentliche Komponenten

- A) Metallpartikel eines mittleren Durchmessers von weniger als 100 nm, berechnet als Zahlenmittelwert,
- B) Polymere und

C) partikel förmiges Trägermaterial, erhältlich aus einem Sol des Trägermaterials enthalten.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen sowie deren Verwendung.

Sehr feine Metallpartikel, in denen die Metalle in der Oxidationsstufe 0 vorliegen und die eine sehr enge Größenverteilung aufweisen, sind für viele Anwendungen, beispielsweise der Elektronik oder der Katalyse von Interesse.

Es war bekannt, daß Metallpartikel im Nanometergrößenbereich hergestellt werden können, wobei verschiedene Methoden angewandt werden können, um zu verhindern, daß sie sich zu größeren Teilchen zusammenlagern. So wurden in mehreren wissenschaftlichen Arbeiten der Einfluß verschiedener Polymerer wie Polyvinylpyridin oder Polyvinylpyrrolidon auf die Stabilität von Kupfer-, Silber- oder Goldpartikel, die kolloidal in Lösung vorlagen, untersucht. Filme, die Goldpartikel im Nanometergrößenbereich in einer polymeren Matrix enthalten, wurden von Kunz et al. J. Colloid and Interface Science (1993), 156, Seite 240, hergestellt. Hinweise darauf, daß bei der photochemischen Reduktion von Silbernitrat in Gegenwart von Titandioxid metallisches Silber gebildet wird, wurden von Clark et al. i. J. Catalysis (1965) 4, Seite 691, gefunden.

Die bislang bekannten Systeme sind entweder nur in Lösung beschrieben oder sind nur minder stabil. Ferner enthalten die bekannten Systeme die Metallpartikel nur in niedriger Konzentration. Auch kann die Metallpartikelgröße nicht zuverlässig gesteuert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb Zusammensetzungen, die Metallpartikel im Nanometergrößenbereich enthalten zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wird von den eingangs definierten Zusammensetzungen erfüllt.

#### Komponente A

Als Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Metallpartikel, die einen mittleren Durchmesser (Zahlenmittelwert) von weniger als 100 nm haben. Bevorzugt sind solche, die Metallpartikel mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittelwert) von weniger als 70 nm, insbesondere weniger als 50 nm enthalten. Im allgemeinen weisen die Metallpartikel mittlere Durchmesser (Zahlenmittelwert) von 8 bis 30 nm auf. Die mittle-

ren Durchmesser können aber auch geringfügig darunter liegen, beispielsweise bis 3 nm.

Im allgemeinen ist die Größenverteilung der Metallpartikel sehr eng. Bevorzugt werden monodisperse oder annähernd monodisperse Metallpartikel.

Als Metalle kommen prinzipiell alle Metalle in Betracht. Allerdings werden Übergangsmetalle bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Übergangsmetalle der achten bis elften Gruppe des Periodensystems (IUPAC Bezeichnung 1985). Darunter sind insbesondere Eisen, Rhenium, Iridium, Palladium, Platin, Silber und Gold zu nennen. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher Metalle in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten sein.

Die Metallpartikel können z.B. dadurch erhalten werden, daß Metallsalze zu Metall der Oxidationsstufe Null reduziert werden. Vorzugsweise wird die Reduktion in Lösung ausgeführt, so daß insbesondere lösliche Metallsalze zur Herstellung der Metallpartikel verwendet werden. Darunter werden lösliche Nitrate, Halogenide oder Acetate bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Nitrate und Chloride eingesetzt. Beispiele geeigneter Metallsalze sind  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{RhCl}_6$  oder  $\text{PdCl}_6$ . Es ist auch möglich, Mischungen unterschiedlicher Metallsalze einzusetzen, wodurch legierungsartige Metallpartikel erhalten werden können.

Als Lösungsmittel können beispielsweise Wasser, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol oder Amylalkohol, worunter Ethanol bevorzugt wird, oder Mischungen unterschiedlicher Lösungsmittel, insbesondere Mischungen von Wasser und Ethanol, verwendet werden.

Die Reduktion kann sowohl chemisch als auch photochemisch erfolgen. Dabei eignen sich anorganische ebenso wie organische Reduktionsmittel.

Formaldehyd, Natriumcitrat, Hydrazin, oder Harnstoff sind Beispiele geeigneter Reduktionsmittel.

Besonders bevorzugt wird die Reduktion auf photochemischem Weg durchgeführt. Hierzu wird im allgemeinen die Metallsalzlösung mit energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Licht, bestrahlt. Die einwirkende energiereiche Strahlung kann entweder einen ausgewählten engen Wellenlängenbereich, beispielsweise eine bestimmte Wellenlänge, oder einen breiten Wellenlängenbereich umfassen. Als Strahlungsquelle können z.B. Quecksilberdampflampen, oder bevorzugt handelsübliche UV-Lampen dienen. In der Regel wird mit Licht der Wellenlänge von 300 bis 400 nm, bevorzugt von 320 bis 380 nm bestrahlt. Die Dauer der Bestrahlung ist unter anderem von der Konzentration der Lösung abhängig. In der Regel ist die Reduktion nach einer Bestrahlungsdauer von 0,5 bis 5 Stunden beendet.

Die Reduktion erfolgt im allgemeinen bei Raumtemperatur, kann aber auch bei etwas niedrigeren Temperaturen, beispielsweise bis 10 °C oder bei etwas erhöhten Temperaturen z.B. bis 40 °C ausgeführt werden.

In der Regel findet die Reduktion ohne Zugabe einer Säure oder Base statt.

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten 1 bis 80 Gew.-% Metallpartikel. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten von 1 bis 20, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-% Metallpartikel.

#### Komponente B

Als weitere Komponente enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Polymere, worunter insbesondere Polymere, die entweder in ihren Haupt- oder Seitenketten polare Gruppen enthalten, geeignet sind.

Zu den bevorzugten Polymeren zählen Polyamide. Derartige Polyamide umfassen sowohl teilkristalline als auch amorphe Harze. Es können sowohl aliphatische als auch teilaromatische Polyamide oder Copolyamide eingesetzt werden. Bevorzugte Polyamide sind aliphatische Copolyamide, statistische teilaromatische Co- oder Homopolyamide oder auch ionisch modifizierte Copolyamide.

Besonders geeignet sind beispielsweise Copolyamide auf der Basis von Polyamiden, aufgebaut aus 1,6-Hexamethylendiamin und Adipinsäure (PA66) sowie Polyamiden, aufgebaut aus  $\epsilon$ -Caprolactam (PA6) und Polyamiden deren Diaminkomponente z.B. 4,4-Bis-amino-di-(1,1-Cyclohexenyl)-methan und deren Säurenkomponente Adipinsäure ist (PA13 6). Die statistischen Copolyamide können z.B. PA66/PA6/PA13 6 im molaren Verhältnis von 1 : 1 : 1 enthalten.

Ebenso können Polystyrole oder deren Copolymeren als Komponente B verwendet werden. Zu den geeigneten Polystyrolen zählen solche, die aus Styrol oder Styrolderivaten wie  $\alpha$ -Methylstyrol, t-Butylstyrol oder Chlorstyrol hergestellt werden können.

Polyacrylate können ebenfalls als Komponente B in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten sein. Es sind vor allem Polymere auf der Basis von Alkylestern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure zu nennen. Hierzu zählen die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl oder t-Butylester. Bevorzugt werden Polymere auf der Basis der Butyl und vor allem der t-Butylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure. Daneben kommen Polymere auf der Basis von Alkylestern der Acrylsäure oder Methacrylsäure in Betracht, die am Ende der Alkylgruppe eine mono- oder disubstituierte Aminogruppe tragen, insbesondere (Dialkylamino)ethylmethacrylate. Darunter sind (Di-

C<sub>1</sub>-bis C<sub>10</sub>-alkylamino)ethylmethacrylate besonders bevorzugt. Insbesondere eignen sich (Dimethylamino)ethylmethacrylat oder (Diethylamino)ethylmethacrylat.

5 Polymere und Copolymeren von Vinylverbindungen wie N-Vinylcaprolactam, Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, Vinylamin, N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazol oder Vinylacetat können ebenso verwendet werden.

10 Darüber hinaus eignen sich Polyoxyalkylene, bevorzugt Polyoxyethylene als Komponente B in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Eine andere Gruppe geeigneter Polymerer stellen die Polyarylenether dar. Darunter werden Polyphenylenether oder Polyarylenethersulfone bevorzugt. Insbesondere eignen sich mit polaren Gruppen wie OH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen funktionalisierte Polyarylenether, oder Polyarylenethersulfone.

15 Es können auch statistische oder Blockcopolymere sowie Mischungen unterschiedlicher Polymerer in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten sein. Ganz besonders bevorzugt werden Polyvinylpyrrolidon sowie Copolymeren auf der Basis von Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, Acrylsäurealkylester und Methacrylsäurealkylester.

20 Die Polymeren sind an sich bekannt und weisen im allgemeinen Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) von 20.000 bis 1.500.000, bevorzugt 40.000 bis 1.200.000 auf. Die Herstellung dieser Polymeren ist ebenfalls an sich bekannt, bzw. können diese Polymeren nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, so daß an dieser Stelle 25 nur auf die einschlägige Literatur verwiesen wird.

25 Im allgemeinen beträgt der Anteil der Komponente B in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 1 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten von 30 bis 80 Gew.-% Polymere.

#### Komponente C

45 Als Komponente C enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen partikelförmiges Trägermaterial, welches aus einem Sol des Trägermaterials erhältlich ist.

50 Metalloxide, vor allem Titandioxid oder Siliziumdioxid, aber auch Mischungen unterschiedlicher Metalloxide können als Komponente C eingesetzt werden.

55 Die Herstellung des partikelförmigen Trägermaterials kann nach dem sogenannten Sol-Gel-Verfahren erfolgen. Dieses Verfahren ist allgemein bekannt (siehe z.B. Brinker, Scherer: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press 1990). Vorzugsweise werden Metallalkoxide,

beispielsweise Titan-tetraalkoxide wie Titan-tetra-*s*-butylat, Titan-tetra-*n*-butylat oder Titan-tetraethylat oder Silizium-tetraalkoxide, z.B. Tetramethoxysilan, Silizium-tetrapropylat, bevorzugt Silizium-tetraethylat in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und mit Wasser versetzt. In ähnlicher Weise können auch Oligomerealkoxide des Titans oder Siliziums eingesetzt werden. Hier kommen z.B. Oligomere Titan-tetrabutylate oder entsprechende Silizium-tetraethylate in Betracht. Hierbei hydrolysieren und kondensieren die Metallalkoxide zu den entsprechenden Oxiden, die als Feststoff kolloidal in Lösung suspendiert, als sogenanntes Sol, vorliegen. Dieser Vorgang kann durch Säuren wie Salzsäure oder Essigsäure aber auch durch Basen katalysiert werden. Eine geeignete Base ist z.B. Natriumhydroxyd.

Im allgemeinen findet die Reaktion bei Temperaturen von 5 bis 80°C, bevorzugt von 25 bis 80°C statt. Die Partikelgröße lässt sich, wie allgemein bekannt, beispielsweise durch die Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck, Rührgeschwindigkeit, Konzentration oder auch die Zugabereihenfolge steuern. Im allgemeinen weist das partikelförmige Trägermaterial Partikelgrößen (Zahlenmittelwert) von 2 bis 80 nm auf. Bevorzugt liegen die Partikelgrößen (Zahlenmittelwert) im Bereich von 2 bis 50 nm, insbesondere von 2 bis 20 nm. Als Lösungsmittel zur Herstellung der partikelförmigen Trägermaterialien eignen sich die in Verbindung mit der Herstellung der Komponente A genannten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten in der Regel 1 bis 40 Gew.-% partikelförmiges Trägermaterial. Vorzugsweise beträgt der Anteil der Komponente C an den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen von 1 bis 30, insbesondere von 5 bis 30 Gew.-%.

Neben den wesentlichen Komponenten A bis C können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten A bis C, weiterer Additive oder Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Hierzu zählen vor allem alkoholösliche filmbildende Hilfsmittel oder auch Füllstoffe die die elektrischen oder magnetischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beeinflussen. Hier sind beispielsweise ferroelektrische Füllstoffe wie Bariumtitannat oder faserförmige Ferromagnetika wie  $Fe_2O_3$  oder  $Fe_3O_4$  zu nennen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt in der Regel dadurch, daß ein Sol des partikelförmigen Trägermaterials hergestellt wird. Dies kann in Gegenwart der Polymeren B erfolgen. Die Komponente B kann aber auch nach Abschluß der Sol-Gel-Reaktion zugegeben werden. Die zu reduzierende homogene Lösung der Metallsalze wird im allgemeinen nach Abschluß der Sol-Gel-Reaktion zugefügt. Es ist

aber auch möglich, die Metallsalze in fester Form zu dem Sol zuzugeben und homogen zu lösen. Die Reduktion der Metallsalze zu den Metallpartikeln findet in der Regel in Gegenwart des jeweiligen Lösungsmittels, der darin gelösten Polymeren sowie dem Sol des jeweiligen Trägermaterials statt. Anschließend kann das Lösungsmittel entfernt werden. Es ist jedoch auch möglich, das Lösungsmittel vor der Reduktion zu entfernen. Diese Verfahrensvariante kann insbesondere bei der photochemischen Reduktion der Metallsalze vorteilhaft sein.

Dabei hängt die Metallpartikelgröße von derjenigen des Trägermaterials C ab. Je kleiner die Partikelgröße des Trägermaterials, umso kleiner sind die Metallpartikel. Die Verteilung der Metallpartikel in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist in der Regel homogen oder annähernd homogen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich durch eine gute Verarbeitbarkeit sowie dadurch aus, daß die Metallpartikel keine bzw. nur eine sehr geringe Neigung zur Agglomeration zeigen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich vor allem zur Herstellung von Beschichtungen, z.B. für Anwendungen, in denen der Oberflächenwiderstand der Beschichtung gering sein muß. Dies kann beispielsweise auf dem Gebiet der Elektronik oder Elektrotechnik der Fall sein. Ferner eignen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Lacken bzw. als Lackadditiv. Auch für Beschichtungen, die mittels Licht strukturiert werden können, können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzt werden.

Oberflächen können beispielsweise dadurch mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beschichtet werden, daß das Sol des Trägermaterials zusammen mit den Polymeren und der Metallsalzlösung auf die entsprechende Oberfläche aufgebracht, das Lösungsmittel entfernt und anschließend die Reduktion, z.B. photochemisch, durchgeführt wird. Es ist aber auch möglich Beschichtungen dadurch herzustellen, daß die Zusammensetzungen nach der Reduktion und vor oder nach Entfernen des Lösungsmittels auf die zu beschichtende Oberfläche aufgebracht werden. Dies kann beispielsweise im Fall plattenförmiger Oberflächen durch ein Rake oder im Fall zylinderförmiger Oberflächen durch einen wandgängigen Rotor geschehen. Bevorzugt werden Oberflächen durch Spincoaten beschichtet.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Katalysatoren, z.B. zur Hydrierung, Dimerisierung oder auch Isomerisierung ungesättigter Olefine verwendet werden.

## Beispiele

## Anwendungstechnische Prüfungen

UV-Absorptionsspektren wurden mit dem UV/VIS-Spektrometer 8450 A der Firma Hewlett Packard aufgenommen.

Partikelgrößen wurden mittels elektronenmikroskopischer Aufnahme bestimmt.

Der Gehalt an Metallpartikeln wurde durch Veraschung der entsprechenden Zusammensetzungen bei 800 °C ermittelt. Die Beschichtungen wurden mittels eines Spincoaters der Firma Mikasa bei 1500 Umdrehungen pro Minute und einer Aufschleuderzeit von 90 s auf ein ruhendes Substrat (Glasplättchen oder auch Siliziumwafer) hergestellt.

## Beispiel 1

## Herstellung des Trägermaterial-sols

## Lösung 1

4,24 g (0,02 mol) Tetraethoxysilan wurden in 20,3 g Ethanol gelöst, mit 0,77 g 1 gew.-%iger HCl versetzt und unter Röhren (400 Upm) und Rückfluß 3 Stunden hydrolysiert und kondensiert.

## Lösung 2

0,184 g ( $8,1 \times 10^{-4}$  mol) Tetraethylorthotitanat und 3,0 g Polyvinylpyrrolidon, charakterisiert durch ein mittleres Molekulargewicht von  $M_n = 360\,000$  g/mol und  $M_w = 1,3 \times 10^6$  g/mol (z.B. Handelsprodukt Polyvinylpyrrolidon K90 der Firma BASF) wurden in 20,3 g Ethanol homogen gelöst.

Lösung 1 und 2 wurden anschließend unter Röhren bei 400 Upm gemischt und 2 Stunden bei Raumtemperatur hydrolysiert.

## Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung

Nach Abschluß der Sol-Gel-Reaktion wurden 0,75 g (4,4 mmol) Silbernitrat zugesetzt und homogen gelöst. Anschließend wurde das Substrat beschichtet, das Lösungsmittel durch Trocknen im Vakuum entfernt und 12 Stunden bei 23 °C mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm belichtet.

Es wurde eine braungefärbte Beschichtung erhalten. Die entstandenen Silberpartikel zeigten das für Silber charakteristische UV-Absorptionsspektrum mit einem Absorptionsmaximum bei 450 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße (Zahlenmittelwert) der Silberpartikel war 10 nm. Der Silbergehalt der Beschichtung lag bei 9,1 Gew.-% (91 % d. Th.).

## Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden 0,86 g (2,2 mmol)  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  anstelle des Silbernitrats eingesetzt und die Beschichtung nur 6 Stunden belichtet. Die entstandenen Goldpartikel zeigten das für Gold charakteristische UV-Absorptionsspektrum mit einem Absorptionsmaximum bei 530 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße (Zahlenmittelwert) der Goldpartikel war 5 nm. Der Goldgehalt der Beschichtung lag bei 7,8 Gew.-% (92 % d. Th.).

## Vergleichsbeispiel

Verwendung von partikelförmigem Trägermaterial, das nicht nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde.

24 mg ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  mol) Silbernitrat wurden in einer Mischung aus 40 g Wasser und 10 g Methanol bei Raumtemperatur unter Röhren gelöst. Zu dieser Lösung wurden 100 mg ( $1,25 \cdot 10^{-3}$  mol) Titandioxid (Partikelgröße 10 bis 30  $\mu\text{m}$ , sphärisch) gegeben. Die entstehende Suspension wurde mit Ammoniumhydroxyd auf einen pH-Wert von 11 eingestellt. Die Suspension wurde unter Bestrahlung (365 nm) gerührt.

Im Verlauf der Bestrahlung färbte sich die Aufschlämung grau, beim Abschalten des Rührers setzte sich der entstandene Feststoff ab.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen des getrockneten Feststoffes zeigten Titandioxidpartikel, die Oberflächlich mit Silber überzogen waren. Die Partikelgröße der Silberpartikel lag deutlich über 10  $\mu\text{m}$ .

## Beispiel 3

Beschichtungen, die gemäß Beispiel 1 oder 2 hergestellt wurden, wurden mit Schablonen abgedeckt und anschließend 4 Stunden mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt. An den abgedeckten Stellen blieb die Beschichtung farblos, während sie sich an den nicht abgedeckten Stellen infolge der Metallpartikelbildung verfärbte (s. Bild 1 und 2). UV-Spektroskopisch konnten an den abgedeckten Stellen Silber bzw. Gold nicht nachgewiesen werden, während die bestrahlten Stellen die charakteristischen UV-Spektren zeigten.

## Patentansprüche

- Zusammensetzungen, enthaltend als wesentliche Komponenten
  - Metallpartikel eines mittleren Durchmessers von weniger als 100 nm, berechnet als Zahlenmittelwert,
  - Polymere und

C) partikelförmiges Trägermaterial, erhältlich aus einem Sol des Trägermaterials.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend  
A) 1 bis 80 Gew.-% Metallpartikel  
B) 1 bis 98 Gew.-% Polymere und  
C) 1 bis 40 Gew.-% partikelförmige Trägermaterial.

10

3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Komponente A Metallpartikel, ausgewählt aus der Gruppe Gold, Silber, Platin, Palladium, Iridium, Rhenium, Eisen und deren Mischungen.

15

4. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend als Komponente B Polymere, ausgewählt aus der Gruppe der Polyamide, Polystyrole, Polyacrylate, Polyvinylpyridine, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylacetate, Polyoxyalkylene, Polyarylenether, deren Copolymeren und deren Mischungen.

20

5. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend als Komponente B Polyvinylpyrrolidone.

25

6. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend als Komponente C Siliziumdioxid oder Titandioxid oder deren Mischungen.

30

7. Zusammensetzungen, erhältlich durch die Reduktion von Metallsalzen zu Metallpartikeln in Gegenwart eines Lösungsmittels und darin gelösten Polymeren sowie eines Sols eines Trägermaterials.

35

8. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen, enthaltend als wesentliche Komponenten  
A) Metallpartikel eines mittleren Durchmessers kleiner als 100 nm, berechnet als Zahlenmittelwert,  
B) Polymere und  
C) partikelförmiges Trägermaterial, erhältlich aus einem Sol des Trägermaterials, dadurch gekennzeichnet, daß man Metallsalze in Gegenwart eines Lösungsmittels und darin gelösten Polymeren sowie eines Sols eines Trägermaterials zu Metallpartikeln reduziert.

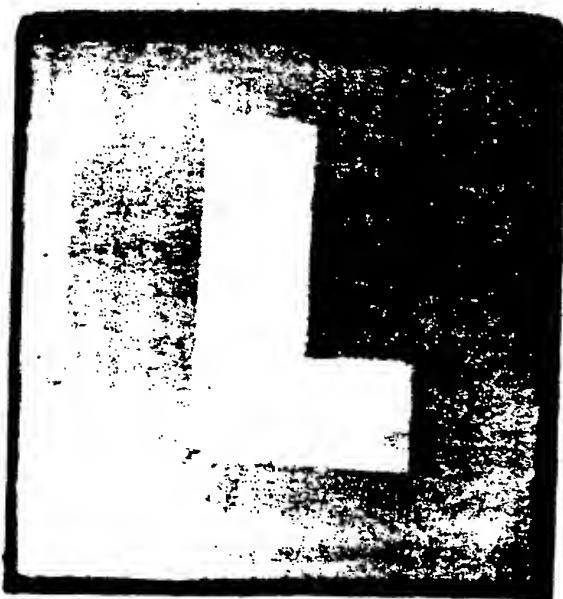
40

45

50

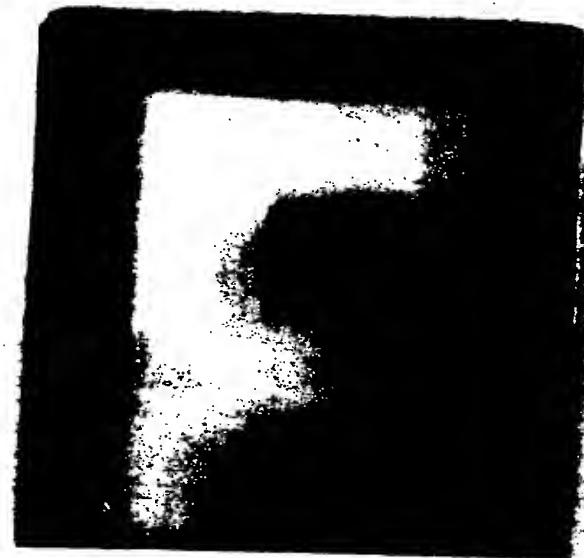
9. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Beschichtungen oder Katalysatoren.

55



52

---





⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 95100892.9

⑮ Int. Cl.®: **C08K 3/08, C08K 9/00**

⑭ Anmeldetag: 24.01.95

⑯ Priorität: 01.02.94 DE 4402873

⑰ Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.08.95 Patentblatt 95/31

**D-67056 Ludwigshafen (DE)**

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB NL

⑰ Erfinder: **Fisch, Herbert, Dr.**

⑰ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 06.12.95 Patentblatt 95/49

**In der Eselsweide 8**

**D-67157 Wachenheim (DE)**

⑰ Erfinder: **Haas, Karl-Heinz, Dr.**

**Rheingoldstrasse 134**

**D-68199 Mannheim (DE)**

⑰ Erfinder: **Bauer, Lothar**

**Berliner Strasse 69**

**D-67551 Worms (DE)**

⑯ Zusammensetzungen, enthaltend Metallpartikel im Nanometergrößenbereich.

⑯ Zusammensetzungen, enthaltend Metallpartikel  
im Nanometergrößenbereich als wesentliche Kompo-  
nenten

A) Metallpartikel eines mittleren Durchmessers  
kleiner als 100 nm, berechnet als Zahlenmittel-  
wert,

B) Polymere und

C) partikelförmiges Trägermaterial, erhältlich aus  
einem Sol des Trägermaterials.

EP 0 665 265 A3



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 0892

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieb Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 488 321 (MITSUBISHI RAYON CO) 3.Juni 1992 * Ansprüche; Beispiel 7; Tabelle 1 * * Seite 2, Zeile 10 - Zeile 15 * ---	1-4,6,7, 9,10	C08K3/08 C08K9/00
X	US-A-5 254 656 (BILGRIEN CARL J ET AL) 19.Oktober 1993 * Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele * ---	1-3,6,7, 9,10	
A	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Bd. 44, - 1992 NEW YORK US, Seiten 1003-1007, K. ESUMI ET AL. 'Preparation of Colloidal Silver using various Reductants in the Presence of Copolymers of Vinyl Alcohol-N-Vinyl Pyrrolidone' * das ganze Dokument * -----		
RECHERCHIERTE SACHGEMEITE (Int.Cl.4)			
C08K C08L			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	12.Oktober 1995	Mettler, R-M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorie oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
C : nichtschriftliche Offenlegung	L : aus anders Gründen angeführtes Dokument		
F : Zwischenliteratur	G : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überinstimmendes Dokument		